

⑤ Int. C1. ⑥ 日本分類  
 C 08 g 22/08 24 C 012  
 C 08 g 22/16 26(5) G 1  
 C 08 g 41/00 26(5) G 111  
 26(5) G 02  
 26(5) G 111. 3  
 25(1) D 52

## ⑨ 日本国特許庁

⑪ 特許出願公告

昭48-32568

## 特許公報

⑫ 公告 昭和48年(1973)10月6日

発明の数 1

(全11頁)

1

## ⑩ 伸展性に富む被覆組成物

⑪ 特 願 昭45-44919

⑫ 出 願 昭45(1970)5月27日

優先権主張

⑬ 1969年5月27日 ⑭ アメリカ  
カ国 ⑮ 828337⑯ 1969年7月7日 ⑭ アメリカ  
国 ⑮ 839648

⑰ 発明者 ウエン・シュアン・チヤング

アメリカ合衆国ペンシルベニア州  
キプソナ・エッヂヒル・ドライブ 504

同

マーヴィス・エドガー・ハートマン  
アメリカ合衆国ペンシルベニア州  
スプリングデイル・ジェイムズ・ストリート 621

⑱ 出願人 ピー・ピー・ジー・インダストリーズ・インコーポレイテッド

アメリカ合衆国ペンシルベニア州  
ピッツバーグ市ワン・ゲイトウエイ・センター

⑲ 代理人 弁理士 江崎光好

## 発明の詳細な説明

本発明はポリエステルポリオールまたは、およびポリエーテルポリオールからなる多水酸基含有成分と有機ポリイソシアネート成分を反応させて得られた水酸基含有ウレタン反応生成物(A)とアミノプラスチック樹脂(B)を配合して得られる被覆用樹脂組成物に関する。本発明の組成物は一容器中で安定に貯蔵でき、その硬化によって得られた被覆膜は、接着性に富み、耐久性かつ伸展性にすぐれており、とくにフォームラバー、ポリウレタンフォーム、ビニルフォームなどの弹性あるゴム状の基材類および軟鋼やアルミニウムなどの柔軟な金属表面上へ適用するのにとくに好適である。

最近の塗料などの被覆性物質に関する技術の進

歩により、種々の異なる性質を有し、かつ塗装が困難な各種の基材に対して広く適用できるものが開発された結果、すぐれた外観を有し、耐久性や苛酷な外界条件に耐え得る性質を有するものが多く得られるようになつた。そのうちもつとも進歩しているものは野外の天候にさらされ、使用中種々の衝撃を受けるのにもかかわらず、良好な外観を長期間にわたつて保持することを要求される車輌、とくに自動車用の塗料であろう。

一方、最近では機械的ショックを受ける種々の場所、例えば自動車のバンパー、モールディング、産業機器の露出面角、ドア等の踏板などの部分にゴム状の弾性材料が広く使用されている。これらの材料は永久的な構造破壊を防ぐために使用されているが、その外観を好ましいものにするために装飾的および保護被覆塗装がほどこされることが多く、これらの被覆もまた使用中に破損されやすい。従来の塗料には上記のようなゴム状弾性物質への適用上に要求される諸性質の組合せを満足するものはなかつた。

この際要求される諸性質としては次のとおりのがあげられる。

1. 伸展性—これは弾性を有する基材がその特性を発揮する際に、塗膜表面上の保全性が失われないために必要とされる。
2. 抗張力(引張り強さ)—使用中に塗装被膜の裂けを防ぐために高い抗張力が必要とされる。
3. 貯蔵安定性—使用時の便のために、液状の被覆組成物は外界の条件下で長い間にわたつて安定であることが望まれ、ゲル化や含有樹脂成分の解重合がおこつたりしてはならない。
4. フィルム安定性—伸展性に富み、抗張力の大きいある種のフィルムは老化、とくに日光や外気にさらされたりしたときに性質の劣化が生じる。
5. 耐衝撃性—被覆膜は気候の激変、たとえば温度が-20°Fから120°Fのような広範囲にわたつて変化する際にも適當な耐衝撃性を有して

いなければならない。

6. 接着性—被覆はそれが塗布される基材;たとえばフォーム、ゴムのような弾性伸張性物質や軟鋼のような金属に対して満足すべき接着力を有していかなければならない。またこの外に中間塗膜接着性、すなわち、その次または前に塗られた被覆層に対して十分な接着力を有していかなければならない。

7. 耐薬品、耐湿性—酸やアルカリと接触したときのけん化に対する抵抗性、耐溶剤性、高温高湿条件下に対する抵抗性を含む。

8. 温度—湿度変化サイクル下のひび割れ—この性質は被覆が旅行および保管中の自動車等で遭遇するような温度および湿度がくり返して急変するときに重要であり。被覆物体を次々と高温高湿から低温低湿の状態へくり返して置くことによつて試験される。

このほか商品として重要な性質としては適当な固体分濃度におけるスプレー特性、非毒性、湿気による安定性などが含まれる。

上記の如き諸性質の多くを同時にみたすことは従来極めて困難であるとされ、一つまたはいくつかの望まれる性質を有するようにつくられた被覆剤組成物は、同時に他のいくつかの要求される性質を満足しないことが多かつた。

本発明にしたがえば、上述の欠点を有しないすぐれた被覆用組成物が提供される。

すなわち、本発明の組成物は(A)有機ポリイソシアネートと実質的に直線状のポリエステルポリオールまたはポリエーテルポリオールを主成分とする多水酸基性物質間の水酸基含有未ゲル化ウレタン反応生成物および(B)アミンーアルデヒド樹脂から成るものである。

上記のポリエステルは平均官能度が約1.9であるアルコール成分と、同じく平均官能度が約1.9で2~1.4の炭素数を有する1種以上の单量体状カルボン酸または無水物から本質的に構成される酸成分から製造される。所望の伸展度および他の性質を得るために、使用される上記のアルコールおよび酸または酸無水物は官能度が3以上の化合物を、使用されたアルコールおよび酸または酸無水物の500g当り全体で約1グラム一モル以下含有している必要がある。

上記のポリエーテルポリオールは水酸基当量が

少くとも約100、通常は約100から約1000の間の値を有するものである(ここで「水酸基当量」とは水酸基1個当たりの重量を意味する)。所望の伸展度その他の性質を得るために5は、使用される上記のポリエーテルポリオールは官能度が3以上の化合物を製造される成分全体の500g当り全体で約1グラム一モル以下含有している必要がある。

本発明の被覆組成物はどのような固体基材上にも適用できるが、とくに発泡ポリウレタンまたはポリエチレン、天然または合成ゴムまたはそれらの発泡体などのゴム状弹性体をはじめ種々の弹性プラスチック材料に適用するのに好適である。またこの被覆組成物は軟鋼やアルミニウムのような他の基材に対しても有用である。この組成物はウレタン系をベースにしてはいるが、一容器内で安定で貯蔵できる上にその後なお交叉結合によつて熱硬化した被膜を生成し得るという点で通常のポリウレタンとは明らかに区別される。このように20して得られた被覆は従来の被覆では得られない前述の諸性質を満足しうる程度に組合わせて備えている。

本発明の組成物はその1つの成分として、実質的に線状のポリエステルポリオールまたはポリエーテルポリオールを有機イソシアネート反応されて得た水酸基含有イソシアネート変性樹脂を含んでいる。このイソシアネート変性樹脂はさらにアミノプラスチック樹脂と配合して本発明の被覆組成物を製造する。

使用されるポリエステルポリオールまたはポリエーテルポリオールは所期の被覆の性質を得るためにある一定の性質を備えている必要がある。これらの性質は、一般的に少くとも約1.9の平均官能度を有するポリオール成分を含有するポリエステルか、水酸基1個当たり比較的長い鎖を有し、それにより少くとも約100、好ましくは少くとも約300の水酸基当量を有するポリエーテルポリオール(またはポリオール類の混合物)を用いることによつて付与することができる。このポリオール成分子はふつう1種以上のジオール、トリオール類から成るものであるが、より高級のポリオールも全部または部分的に用いることができる。ただしこの場合ポリエーテルポリオール成分は、3個以上の水酸基をもつ化合物を、全重量500g当り約1グ

ラム一モル以上で含有しないようにする必要がある。トリオールやより高級のポリオールが存在することは必ずしも必要ではないが、ある程度の分枝があるのが好ましい。しかしポリエーテルやポリエステルは高度に枝分れしている必要はない。またもし特に高級のポリオールがより多量使用されるときは少量のモノアルコールが存在してもよい。かなり高分子量のポリオールが用いられたような場合は、このポリオールの大部分または全部は官能度が2以上の化合物から構成されていてもよい。

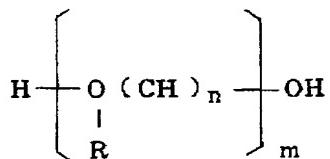
ポリエステルをつくるために用いられるジオールとしてはアルキレングリコール類、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコールおよびネオペンチルグリコール<sup>15</sup> ネオペンチルグリコール、他のグリコール例えば水添ビスフェノールA、シクロヘキサンジメタノール、カブロラクトンジオール(カブロラクトンとエチレングリコールの反応生成物)、ヒドロキシアルキル化ビスフェノール、ポリエーテルグリコール<sup>20</sup> 例えればポリ(オキシテトラメチレン)グリコールなどがあげられる。これ以外にも他の各種のジオールや先述したさらに高度の官能度を有するポリオール類も使用できる。このような高級ポリオールの例としてはトリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトールなどや、低分子量ポリオールをオキシアルキル化して製造される高分子量ポリオール<sup>25</sup> 例えればトリメチロールプロパン1モル当り20モルのエチレンオキサイドを付加反応させて得られたものなどがあげられる。

ポリエステルの酸成分は1分子中に2ないし14の炭素原子をもつ单量体状のカルボン酸または無水物から主として構成される。この酸成分は少なくともその平均官能度が約1.9のものであり、多くの場合少くとも75モル%のジカルボン酸またはその無水物を含む。酸成分の官能度とはアルコールの官能度の場合と同様の意味を有し、系中の全官能度について留意される。

上記の酸のうちとくに有用なものはフタル酸、<sup>40</sup> イソフタル酸、テレフタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、りんご酸、グルタル酸、クロレント酸、テトラクロロフタル酸および他の

種々のジカルボン酸が含まれる。ポリエステルは少量のモノカルボン酸、例えば安息香酸等を含んでもよく、またトリメリット酸やトリカルバリリノ酸などのさらに多価のカルボン酸が用いられて<sup>5</sup> もよい。上記の酸が、無水物を生じるものであれば代りに酸の無水物を用いることができる。上記ポリエステル中の酸成分として少くとも一部分脂肪族のジカルボン酸を含むことが好ましい。

好ましいポリエーテルポリオールとしては次の式で表わされるポリ(オキシアルキレン)グリコールがある。



(式中Rは水素または低級アルキル、nは2~6、mは2~100またはそれ以上の数を示す)。これには例えばポリ(オキシテトラメチレン)グリコール、ポリ(オキシエチレン)グリコール、ポリ(オキシトリメチレン)グリコール、ポリ(オキシペンタメチレン)グリコール、ポリブロビングリコールなどが含まれる。とくにこれらの中<sup>25</sup> で分子量約400~10000を有するポリ(オキシテトラメチレン)グリコールが好ましい。

この外にポリエーテルポリオールとしては種々のポリオールのオキシアルキル化物、たとえばエチレングリコール、1·6-ヘキサンジオールなどのグリコールおよびトリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトールなどの高級ポリオールも用いられる。高い官能度を有するポリオールはたとえばソルビトールや庶糖のオキシアルキル化によつて得られる。このオキシアルキル化はポリオールを酸性または塩基性触媒の存在下エチレンオキサイドまたはプロピレンオキサイド等のアルキレンオキサイドと反応させて得られる。

上記のポリオールは異なる2種以上の構造部分<sup>40</sup> を有するポリオールとして、または2種以上のポリエーテルポリオールの混合物として用いることもできる。

前述したようにポリエーテルポリオールの単位重量当りの総合官能度が重要である。すなわちポ

リエーテルボリオールの全重量の500g当り、官能度が3以上の化合物を約1グラムーモル以上含有（すなわちそれから生成された）してはならない。「官能度」とは1分子当たりの反応性水酸基（およびあらゆるカルボキシル基）の数を示す。ある種の化合物、例えば6-ヒドロキシヘキサン酸、8-ヒドロキシオクタン酸酒石酸などのように、水酸基とカルボキシル基の両者を含むものがある。

もしポリエステルボリオールが用いられるときは、これら化合物全体の重量の500g当り、官能度3以上を有する酸および／またはアルコールが約1グラムーモル以上存在してはならない。「官能度」とは1分子当たりの反応性水酸基およびカルボキシル基の数を示し、酸無水物の場合には2つのカルボキシル基と等価とみなす。

上述した方法の他に、ポリエーテルボリオールは周知のいかなる技術で製造することもできる。この際の反応条件および反応原料間のモル比は生成物中に残存水酸基を生ずるように、すなわち水酸基当量が少くとも約100、好ましくは10000以上のポリエーテルボリオールが生ずるように適宜選択される。

ポリエステルも通常の方法により、生成物中に残存水酸基を生ずるように反応条件、反応原料モル比などを適宜選んで製造される。生成物中に存在する水酸基の数は変えられるが、その水酸化が約30以上、好ましくは約80以上であるように選ばれるのが好ましい。

ポリエステルボリオールとポリエーテルボリオールは本発明の多水酸基性物質として少量の他の水酸基含有化合物とともに混合物として用いることができる。他の水酸基含有化合物としては1・4-ブタジオール、ネオペンチルグリコールなどのジオール、一価アルコールおよびエタノールアミンのように1個以上の水酸基を含む多官能性化合物があげられる。他の水素含有基を有する水や多官能性アミン類、たとえばイソホロンジアミン、p-メタンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジェチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、ジェタノールアミンなどが含まれてもよい。

上述の多水酸基性化合物と反応せしめられる有機ポリイソシアネートとしては種々のポリイソシ

アネート類、すなわち炭化水素または置換炭化水素ジイソシアネート類があげられる。その代表的なものはp-フェニレンジイソシアネート、ビフェニルジイソシアネート、トルエンジイソシアネート、3・3'ジメチル-4・4'ビフェニレンジイソシアネート、1・4-テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2・2・4-トリメチル-1・6-ヘキシレンジイソシアネート、メチレンビス(フェニルイソシアネート)、リジンメチルエステルジイソシアネート、ビス(イソシアナトエチル)スマレート、イソホロンジイソシアネートおよびメチルシクロヘキシルジイソシアネートがあげられる。

ジオール、たとえばエチレンジリコール、1・15-4-ブチレンジリコール、ポリアルキレンジリコールなどのジオールのイソシアネート末端化付加物を用いることもできる。これらは前記のジイソシアネート類の1モル以上を1モルのジオールと反応させ長鎖のジイソシアネートとすることによって製造できる。逆にジオールをジイソシアネートに付加してもよい。ジイソシアネートの使用が好ましいが、有機イソシアネートの一部として、より高級のポリイソシアネート類、例えば1・2・4-ベンゼントリイソシアネートおよびポリメチレンポリフェニルイソシアネートを用いることもできる。生成した被覆の色安定度を良好にするためには脂肪族ジイソシアネートを使用するのが好ましい。その例としてはビス(イソシアナトシクロヘキシル)メタン、1・4-ブチレンジイソシアネートおよびメチルシクロヘキシルジイソシアネートがあげられる。ジイソシアネートとポリエーテルボリオールの割合は水酸基含有生成物を生成するように選定される。これは理論量比以下、すなわちポリエーテル中の水酸基およびカルボキシル基1個あたり1個より少ないイソシアネート基を有するようなポリイソシアネートを用いることにより造成される。もしたとえば残存するイソシアネート基と反応する如き化合物（たとえば水、アルコール、アミンなど）を添加すること等により反応を所望の段階で終止するならばより多量のイソシアネート（すなわち理論量もしくはそれ以上）を用いることもできる。

本発明の特に好ましい態様として上記の反応を所望の状態（粘度により判定）で停止し残存水酸

基を生ぜしめるためには多官能性アルコールを使用する。このようなアルコールとして特に好ましいのはエタノールアミン、ジエタノールアミンなどのアミノアルコールであつて、アミノ基は存在するイソシアネート基と優先的に反応する。このほかにも、エチレングリコール、トリメチロールプロパンなどのポリオールおよび水酸基を末端に有するポリエステルまたはポリエーテルも同様に使用できる。

これらの反応成分、すなわちポリエステルポリオールまたはポリエーテルポリオール、ポリイソシアネートおよび末端化またはプロック化剤などの比は種々変化できるが、少くとも、当業者にとっては自明であるようにこの量はゲル化を防ぎ、ゲル化していない水酸基含有ウレタン反応生成物を得るように選ばれる。ウレタン反応生成物の水酸価は少くとも10、好ましくは20~200でなければならない。

上述のウレタン反応生成物は次にアミノプラス

ト樹脂と混合することによつて本発明の被覆組成物を生成する。

上記のアミノプラス樹脂はメラミン、尿素および類似物質のアルデヒド縮合生成物であつて、ホルムアルデヒドをメラミン、尿素またはベンゾグアナミンと反応させて得た生成物がもつとも一般的で、ここでも好ましいものとして用いられる。しかし、他のアミンまたはアミド類、例えはトリアジン、ジアジン、トリアゾール、グアニジン、グアナミン、これらのアルキルまたはアリール置換体、例えはアルキルまたはアリール置換尿素およびメラミン類とアルデヒドとの縮合物も同様に用いられる。これらの化合物の例としてはN・N-ジメチル尿素、ベンゾウレア、ジシアンジアミド、ホルモグアナミン、アセトグアナミン、アムメリシン、2-クロロ-4・6-ジアミノ-1・3-5-トリアジン、6-メチル-2・4-ジアミノ-1・3・5-トリアジン、3・5-ジアミノトリアゾール、トリアミノピリミジン、2-メルカブト-4・6-ジアミノピリミジン、2・4・6-トリエチルトリアミノ-1・3・5-トリアジンなどがあげられる。

この際用いられるアルデヒドとしてもつとも一般的なものはホルムアルデヒドであるが、他のアルデヒド類、例えはアセトアルデヒド、クロトン

アルデヒド、アクロレイン、ベンズアルデヒド、フルフラールなどを用いても同様な縮合生成物を得ることができる。

上記のアミノ-アルデヒド縮合生成物はメチロールのようなアルキロール基を有してもよく、多くの場合その少くとも一部はアルコールとの反応によつてエーテル化されて有機溶剤可溶の樹脂を得ることができる。この目的には、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ベンタノール、ヘキサノール、ヘプタノールその他の1価アルコールをはじめベンジルアルコールのような芳香族アルコールおよびシクロヘキサノールのような環状アルコール、セルソルブやカルビトルのようなグリニールのモノエーテル、3-クロロプロパノールのようなハロゲン置換その他の置換アルコールが用いられる。メタノールまたはブタノールでエーテル化したアミノ-アルデヒド樹脂を用いるのが好ましい。ある場合には上記の縮合生成物のアルキロール基はたとえば無水酢酸との反応によつてアシル化してもよく、またモルホリンのようなアミン類と反応させてもよい。

最適の性質を得るために、組成物は、低いガラス転移温度、すなわち約25℃以下のガラス転移点を有する重合ポリオールを含んでいることが好ましい。このような重合ポリオールの存在は、屈曲性と硬度のバランスを与える。多くの場合使用されるポリエーテルポリオールは所望のガラス転移点を有しているが、このような成分を添加する必要のあるときには上述したポリエーテルポリオールに加えて、またはその代りに用いることができる。多くのポリエステルポリオールも上述した所望のガラス転移温度を有しているが、アジピン酸およびアゼライン酸とアルキレングリコールから得られた非環式反応体、ポリ(ネオペンチルアジペート)を用いるのが特に好ましい。この外に好適な性質を有する重合ポリオールとしてはラクトンとポリオールの縮合、例えはカブロラクトンとエチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチロールプロパンがあげられる。

用いられたポリエーテルポリオールが低いガラス転移温度を有する場合には、多くの場合、生成した被覆は望ましい硬度を有しないことが見出されており、したがつて少量のポリエステルポリオールと共に高いガラス転移点を有する「ソフト」

11

なポリエーテルポリオールまたはそれを含む物質を用いるのが望ましい。この一つの方法としてポリエーテル分子中にポリエステル単位を有するものを用いるか、ポリエステルポリオールとポリイソシアネートからイソシアネート末端基を有する付加物またはプレポリマーを調製するか、ポリエステルがポリイソシアネートと反応させられる前または後にポリエステルポリオールをポリエーテルポリオールと混合(ブレンド)する方法などがある。低分子量ジオールまたはジアミンの添加も採用される。これらの方のどれを採用するかは用いられた反応成分の種類や要求される性質によるが、どの場合にあつても得られた生成物はプロック共重合体の型中に「硬質(ハード)」と「軟質(ソフト)」の兩部分を含むものである。

上述の成分間の割合はある種の性質を得るために変えることができる。例えばポリエーテルポリオールを多量に配合する場合には幾分より軟らかくかつ伸展性に富む被覆を生成するが、一方アミノプラスチ樹脂の含有比を高めるとより硬質のかつ弾性に富む被覆が得られる。使用される量はそれぞれの成分に特有の性質、すなわち特定のポリエーテルポリオール、アミノプラスチ樹脂およびもし使用される場合にはポリエステルポリオールなどのそれぞれの特性に応じて定められる。ふつうには全体の組成物中には約50~95重量%のウレタン反応生成物と、約5~50%のアミノプラスチ樹脂を含有する。

重合体状ポリオールは種々の方法で組成物中に添加することができる。ある場合には用いられたポリエステルポリオールが重合体状ポリオールとして役立つ場合もあるが、この際には通常好ましい硬度をもつ被覆は得られない。ふつうは、いわゆる「ソフト」な重合体状をポオールは高いガラス転移点をもつポリエステルポリオール(またはその成分)と組合せて用いられる。一方法としては重合ポリオールを、ポリエステル中のポリオール成分の一部分として添加することであり、他の方法としては重合ポリオールとポリイソシアネート末端基含有付加物またはプレポリマーを製造する方法があり、さらに第三の方法としては重合ポリオールをポリエステルがポリイソシアネートと反応させられる前または後にポリエステルに添加する方法がある。これらの方法のうちどれを採用

12

するかは特定の使用成分の種類や希望する性質に応じて定められるが、どの場合でも生成物はプロック共重合体の中に「ハード」と「ソフト」な成分を両方共含む。

本発明の組成物は如何なる周知の方法、たとえば刷毛塗り、浸漬、流延などの方法で塗布できるが、多くの場合はスプレーが採用される。この際には通常のスプレー塗装方法および機器が用いられる。この被覆は実質上あらゆる基材、すなわち木、金属、ガラス、布、プラスチック、フォーム体などを含む広範な基材上に直接もしくはプライマーを介して塗布できる。

このようにして塗布された被覆組不物は高温下で硬化させる。ふつうは約20~40分間140~260°Fで硬化を行なうが、基材の性質、組成物中の成分に応じてこれより高いまたは低い温度より短かいあるいは長い時間で硬化を行なうことも可能である。必要があれば酸などの硬化促進触媒を添加してもよく、この場合にはより低温および/またはより短い時間での硬化が可能になる。

本発明はさらに下記の実施例によつて詳述されるがこれは本発明を限定するものではない。特に断わらない限り以後の実施例および明細書全体を通じて「部」および「%」は重量による。

## 例 1

次に示されたものを反応器に入れた。

## 重量部

ネオベンチルグリコール	126.9
トリメチロールプロパン	22.1
アジピン酸	72.3
イソフタル酸	123.2

この混合物を200°Cに30分間、ついで樹脂がガードナー・ホールト粘度F(メチルエチルケトン中60%固形分)、酸価約10および水酸価約100に達するまで220°Cに加熱した。このポリオールを次の物質と混合した。

## 重量部

ポリエステル	70
メチルエチルケトン(MEK)	35

13

メタノーピス  
(シクロヘキシルイソシアネート)※ 7.13

※モベイ(Mobay D-244)

得られた混合物を20時間150下に加熱しさ  
らに3時間120下に加熱した。ついでこれにn  
-ブタノール22部およびエタノールアミン0.3  
部を添加した。得られた生成物はガードナー-ホル  
ト粘度Z1-Z2、非揮発性固形分含量約60%  
で酸価は3.7であった。

このようにして製造されたウレタン反応生成物  
を用い、次のような処方にしたがつて混合する  
ことによつて灰色の被覆組成物が得られた。

重量部

ウレタン反応生成物 19.6.5  
ヘキサキス(メトキシメチル)メラミン("Cymel 301") 18.7

ポリ(オキシテトラメチレン)グリコール 15.8

CBA溶液\*

顔料ペースト

トルエン

セルソルブアセテート

エチルセルソルブ

ジアセトンアルコール

p-トルエンスルホン酸

\* 80/20トルエン/エタノール中  
の%

上記で使用された顔料ペーストは、ネオペンチ  
ルアルコール146部、アジピン酸112部、イ  
ソフタル酸191部およびトリメチロールプロバ  
ン103部からつくられたポリエステルの溶液中  
で粉碎されたものであり、ペーストは次の組成を  
混合することによつて製造された。

重量部

ポリエステル(キシレン中固形分  
60%) 8.9

TiO<sub>2</sub> 26.0

14

モラッコブラック(Molacco black) 1.3

キシレン 2.8

メチルイソブチルケトン(MIBK) 43.5

ブタノール 10.5

この混合物をボールミル中で、ヘーグマン  
(Hegman) 粉度が6-7程度になるまで粉碎し、  
10次に50部のトルエンを加えた。

このようにして得られた被覆組成物は良好な貯  
藏安定性とすぐれた性能を示した。例えば、250  
下で60分焼付けを行なうと著しくすぐれた伸展  
性(最大伸度181%)と抗張力(インストロン

15 試験機測定、 $2.09 \times 10^5 g/cm^2$ )を示した。

自動車のバンパーに使用される型のポリウレタン  
フォーム(1立方フィート当り密度40ポンドで  
ショア「A」硬度78のもの)上に塗布したところ、  
衝撃抗力が160インチ/ポンド以上(ガードナー-  
カーバイドインパクトテスターで測定)を含む優  
秀な性質を有していた。この組成物は、上記のよ  
うなフォームや類似物質の塗装プライマーとして  
好適である。

例 2

25 例1に述べられたものと同じウレタン反応生成  
物を用いて白色の被覆組成物を製造した。用いら  
れた顔料ペーストは例1と同様な方法で作られた  
ものであるがカーボンブラックを含まず、また顔  
料は61.5%のTiO<sub>2</sub>と12%のポリエステルと  
30 溶剤を含んでいるものを用いた。

上記の被覆組成物は次の構成から成つてい  
る。

重量部

ウレタン反応生成物 7.4

ヘキサキス(メトキシメチル)  
メラミン("Cymel 301") 1.0

顔料ペースト 4.0

40 ポリ(オキシテトラメチレングリ  
コール)(分子量1000) 6

CAB溶液(例1と同じ) 5

p-トルエンスルホン酸 0.5

	重量部
メチルエチルケトン(MEK)	100
セルソルブアセテート	50

上記の組成を250°Fで60分焼付けて得られたフィルムは最大伸度が177%で抗張力が $1.55 \times 10^5 \text{ g/cm}$ であつた。これを例1で製造されたプライマー処理(primed)フォーム上に塗布したところ、耐衝撃性等においてきわめてすぐれた製品が得られた。

## 例 3

例1と同様にして、アミノプラスト樹脂として、“QR-483”的名で知られるさらに樹脂性のまたメチル化度の比較的低いメラミンーホルムアルデヒド樹脂を代りに用いて被覆組成物を製造した。製品は例1とはほぼ同様な性質を有していた。

## 例 4

例1の方法にしたがつて被覆生成物を製造した。この場合メラミン1モル当り6モルのブタノールと5.5モルのホルムアルデヒドを用いて得られたブチル化メラミンーホルムアルデヒド樹脂をブタノール/キシレンの25/75中の60%固形分含有溶液としたものを用いた以外、ウレタン反応生成物および顔料ベーストとしては例1に記されたものを使用した。被覆組成物の組成を次に示す。

	重量部
ウレタン反応生成物	110
ブチル化メラミン樹脂	42
ポリ(オキシテトラメチレン)グリコール(分子量1000)	10.5
顔料ベースト	4.5
CAB溶液(例1と同じ)	5
キシレン	13.0
セルソルブアセテート	4.0
エチルセルソルブ	8.0
ジアセトンアルコール	5.0
p-トルエンスルホン酸	2

上記の組成物から得られた伸展性のフィルムは

最大伸度においては前述のものに多少劣つてはいるが、すぐれた抗張力( $2.65 \times 10^5 \text{ g/cm}$ )を有していた。例1と同様にしてフォーム上に塗布したものは耐衝撃性をはじめ他の諸性質において優秀であつた。

## 例 5

ポリエステル分子中にポリ(オキシテトラメチレン)グリコールを有するポリエステルを次の組成によつてつくつた。

	重量部
ネオベンチルグリコール	48.75
アジピン酸	30.14
イソフタル酸	51.32
トリメチロールプロパン	9.21
ポリ(オキシテトラメチレン)グリコール(分子量1000)	37.50

上記から製造されたポリエステルは酸価5.9および水酸価5.9を有しており、次のものと反応させた。

	重量部
ポリエステル	18.00
メチルイソブチルケトン(MIBK)	10.80
メタニービス(シクロヘキシルイソシアネート)	1.68

\*市販名「Hylene W」

この混合物を150°Fで6-1/2時間加熱し、260部の生成物にエタノールアミン3.9部とブタノール520部を加えた。得られた生成物はガードナーホールト粘度23を有し、51.2の非揮発性固形分を含んでいた。

このウレタン反応生成物を次の組成にしたがつて配合し被覆組成物とした。

	重量部
ウレタン反応生成物	7.6
ヘキサキス(メトキシメチル)メラミン(「Cymel 301」)	7.5

17

顔料ペースト(例2と同じ)	3.7
CAB溶液(例1と同じ)	5
セルソルブアセテート	6.0
メチルエチルケトン	3.0
トルエン	8.0
p-トルエンスルホン酸	0.75

この組成物を30分間250°Fで焼付け得られたフィルムはすぐれた伸展性(最大伸度187%)と抗張力( $1.86 \times 10^5 \text{ g/cm}$ )を有した。例2と同様にトップコート(外側被覆)として用いた場合良好な総合性質を示した。

## 例 6

次の処方を反応器中で混合した。

重量部	
ポリ(オキシテトラメチレン) グリコール(分子量1000)	1000
ポリエステルポリオール*	57.4
1・4-ブタンジオール	82.3
1・6-ヘキサンジオール	128.3
ジメチルホルムアミド	892.5

\*ネオペンチルグリコールとアジピン酸から得られ、酸価8.3、水酸価3.5を有するもの

これを次の様に配合して用いた。

重量部	
上記混合物	1220
メタニービス(シクロヘキシリソシアネット) (「Hylene w」)	472
シクロヘキサン	325
ジメチルホルムアミド	860
ジエチレントリアミン	8.1
ジブチル錫ジアセテート溶液 (シクロヘキサン中1%)	14.4

18

この混合物を250°Fに2時間半加熱し、生成した271.7部の樹脂に27.2部のブタノールと10.7部のジエタノールアミンを加えて得た生成物は非揮発性固形分含量40.5%、酸価0.63%であった。

このウレタン反応生成物を次の処方にしたがつて配合して被覆組成物を得た。

重量部	
ウレタン反応生成物	63.2
顔料ペースト	22.7
メチル化メラミン-ホルムアルデヒド樹脂(「QR-483」)	13.4
シリカ顔料(「Arc Silica」)	8
メチルエチルケトン	111.0
トルエン	123
p-トルエンスルホン酸	4

上記の顔料ペーストは、ネオペンチルグリコール14.6部、アジピン酸11.2部、イソフタル酸19.1部およびトリメチロールプロパン10.3部から得られたポリエステルの溶液中で粉碎されたもので、ペーストは次の物質を混合して得られたものである。

重量部	
ポリエステル(キシレン中固形分60%)	89
TiO <sub>2</sub>	260
キシレン	28
メチルインブチルケトン	43.5
ブタノール	10.5

上記の混合物をボールミル中でヘグマン粉度が6-15になるまで粉碎し、ついでトルエン5.0部を添加した。

得られた被覆組成物は貯蔵安定性および他の諸性質が良好で、ポリ塩化ビニルフォーム上に塗布し、250°Fで30分焼付けを行なつたものは低温耐衝撃性(3 ft., - lbs. ats. - 20°F)および抗張力( $2.5 \times 10^5 \text{ g/cm}^2$ 、インストロン

19

試験機使用)において極めてすぐれていた。

## 例 7

アミノプラスチック樹脂としてヘキサキス(メトキシメチル)メラミン(「Cymel 300」)を用いた以外は例6と同様にして、ほぼ同様な性質を有する被覆生成物が得られた。

## 例 8

アミノプラスチック樹脂として、メラミン1モル当たり5.5モルのホルムアルデヒドおよび6モルのブタノールから得られたブチル化メラミン—ホルムアルデヒド樹脂を用いた以外は例6と同様にして良好な結果が得られた。

## 例 9

次に処方にしたがつてウレタン反応生成物を得た以外は例6と同様にして、ほぼ同様の結果を得た。

20

熱した。その後樹脂100重量部に対して30部のブタノールを添加した。

## 例 11

例10に示されたと同様の方法で次の処方にしたがつてウレタン反応生成物を製造した。

## 重量部

ポリ(オキシテトラメチレン)グリコール	500
イソホロンジアミン	10.5
ジエタノールアミン	3
1・4-ブタンジオール	8.5
トルエンジイソシアネート(2・4-80%、2・6-20%)	300

前述の例と同様な方法にしたがつてすぐれた性質を有する被覆が得られた。

これらの外にも、先述したような種々のポリエステルポリオール類を用い、また例中のポリエーテルやポリイソシアネート以外に種々のポリイソシアネート類を使用し、同様にして好適な性質を有する被覆組成物が得られる。また例中では主にある種のジオールが使用されたが単量体状のジオールやトリオールなどを含む種々のポリオールを用いることもできる。

本発明は特許請求の範囲に示されたものおよび下記の実施態様を含む。

1. 特許請求の範囲の組成物において、ガラス転移温度が約25℃以下である重合体状ポリオールを含有するもの。
2. 上記1の組成物で、重合体状ポリオールが有機イソシアネートと反応せしめられるものであること。
3. 上記2の組成物で重合体状ポリオールがウレタン反応生成物およびアミノプラスチック樹脂と混和されたもの。
4. 上記1の組成物で、重合体状ポリオールがポリエステルポリオールであること。
5. 上記4の組成物で、ポリエステルポリオールがアジピン酸とネオベンチルグリコールの反応生成物であること。
6. 特許請求の範囲の組成物においてポリエステルポリオールが少くとも約30の水酸基数を有

重量部
ポリ(オキシテトラメチレン)グリコール(分子量1000) 352
1・4-ブタンジオール 3.4
1・6-ヘキサンジオール 4.5
ポリエステルポリオール(例1と同じ) 202
メタン-1-ビス(シクロヘキシルイソシアネート) 36.7

## 例 10

上述の例と同様にして下記の処方にしたがつてウレタン反応生成物を製造した。

## 重量部

ポリ(オキシテトラメチレン)グリコール(分子量1000)	500
1・4-ブタンジオール	10.5
1・6-ヘキサンジオール	15.0
トリメチロールプロパン	3.0
メチルイソブチルケトン(MIBK)	18.35

この混合物1000部を、メタン-1-ビス(シクロヘキシルイソシアネート)29.2部、MIBK 68.0部およびブチル錫ジアセテートの1% MIBK溶液2部と混合し、230℃で10時間加

- するものであること。
7. 特許請求の範囲の組成物においてウレタン反応生成物が少くとも約10の水酸基数を有すること。
8. 特許請求の範囲の組成物においてイソシアネート基の反応性水酸基およびカルボキシル基に対する比が1対1より小であること。
9. 特許請求の範囲の組成物で多官能性アルコールをポリイソシアネートとポリエステルポリオールの反応生成物に添加すること。
10. 特許請求の範囲の組成物でアミノプラスチ樹脂がホルムアルデヒドとメラミン、尿素またはベンゾグアニミンの縮合反応生成物のアルキル化物であること。
11. ポリエーテルポリオールがポリ(オキシアルキレン)グリコールである特許請求の範囲の組成物。  
15
12. 上記11項においてポリ(オキシアルキレン)グリコールがポリ(オキシテトラメチレン)グリコールであるもの。
13. 次の段階から成ることを特徴とするゲル化しない水酸基含有ウレタン反応生成物の製造法：  
(A) 有機ポリイソシアネートと次の(1)および(2)から作られるポリエステルポリオールの主要部分からなる多水酸基材料との反応で得られた未ゲル化水酸基含有ウレタン反応生成物を生成させること。  
25  
(1) 少くとも約1.9の平均官能度を有するアルコール成分  
(2) 分子当たり2から14の炭素原子を有する30  
1以上の单量体カルボン酸もしくは酸無水物から実質的に成り少くとも約1.9の平均官能度を有する酸成分  
(上記のアルコール成分と上記の酸成分は全体で上記の(1)と(2)を加えたものの500  
35  
グラム当たりについて、3以上の官能度を有する化合物を全体で約1グラムーモル以下で含む)  
(B) このようにして生成したポリエステルポリオールを有機ポリイソシアネートと反応させること、および  
(C) 上記反応混合物に多官能性アルコールを添加することによつて反応を停止すること。
14. 上記13項の方法で多官能性アルコールがアミノアルコールであること。
15. 上記14項の方法でアミノアルコールがエタノールアミンまたはジエタノールアミンであること。
16. 上記第13項の方法で反応混合物が約25℃以下のガラス転移点を有する重合ポリオールであること。
17. 上記第16項の方法で重合ポリオールがポリ(オキシアルキレン)グリコールであること。
18. 上記第17項でポリ(オキシアルキレン)グリコールがポリ(オキシテトラメチレン)グリコールであること。
19. 上記第16項で重合ポリオールがポリエステルポリオールであること。
20. 上記第19項でポリエステルポリオールがアジピン酸とネオベンチルグリコールの反応生成物であること。

**⑤特許請求の範囲**

- 20 1 次の(A)および(B)の成分から成ることを特徴とする一容器中で、貯蔵安定な被覆用組成物：  
(A) 有機ポリイソシアネートと、下記(1)および(2)から選ばれた成分を主要部として含む多水酸基性物質との反応で得られたゲル化していない水酸基含有のウレタン反応生成物  
(1)(a) 少くとも約1.9の平均官能度を有するアルコール成分  
(b) 分子中に2から14の炭素原子を有する1以上の单量体カルボン酸もしくは酸無水物から実質的に成り少くとも約1.9の平均官能度を有する酸成分  
から生成されたポリエステルポリオール  
(ただし上記のアルコール成分と上記の酸成分は全体で上記(a)と(b)を加えたものの500  
グラム当たりについて、3以上の官能度を有する化合物を全体で約1グラムーモル以下含む)  
(2) 少くとも約100の水酸基当量を有しポリエーテルポリオールの500グラム当り全体で約1グラムーモル以下の割合で3以上の官能度を有する化合物を含むポリエーテルポリオールを主成分としてなる多水酸基性物質  
(B) アミノプラスチ樹脂。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**